

学位論文 博士(工学)

レプリカ交換分子動力学シミュレーションによる
準一次元閉じ込め系の水の相挙動に関する研究

2018 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

野村 昂太郎

主 論 文 要 旨

No.1

報告番号	甲 乙 第	号	氏 名	野村 昴太郎
主 論 文 題 名 : レプリカ交換分子動力学シミュレーションによる準一次元閉じ込め系の水の相挙動に関する研究				
<p>(内容の要旨)</p> <p>相転移現象は、科学から工学、ナノテクノロジーに至る多くの分野に浸透する普遍的な現象である。相転移現象のよく知られている例としては、水の凝固が挙げられる。水は、系の圧力と温度に応じて、18種類の固相と3種類のアモルファス相を呈することがこれまでに知られているが、さらにナノチューブやナノスリットなどのナノ細孔内に閉じ込められるとバルクには見られないさまざまな結晶相を呈することがわかっている。閉じ込め系における結晶相はチューブ直径やスリット幅などの細孔の特徴長さに応じて変わるほか、固液臨界現象や固相液相間の連続な転移が起こることが分子動力学シミュレーションから予測されている。空間的な制約を加えるだけで、バルクとは異なる性質を示し、細孔の特徴長さを変えることで物性をコントロールすることができる可能性をもつ閉じ込め系における物質の振る舞いは、基礎的な相挙動に関する物理の知識を広げるだけでなく、さまざまなナノデバイスへの応用を視野に、議論が重ねられてきた。温度・圧力に加え、特徴長さが次元に入る閉じ込め系においては、未だ十分にその相図がわかっているとは言えず、これを効率的に探索する方法は重要になる。</p> <p>その候補の一つとして、レプリカ交換分子動力学法が挙げられる。レプリカ交換分子動力学法は、拡張アンサンブル法と呼ばれる手法の一つであり、温度や圧力条件の異なる複数の分子動力学シミュレーションを同時に行い、一定の間隔毎にその条件を交換しながらそれぞれの条件でのサンプリングを行っていく方法である。一度のシミュレーションで広い範囲の条件でサンプリングを行えるほか、通常の分子動力学シミュレーションよりも低温で準安定状態にとらわれにくいため比較的正しくサンプリングを行うことができる。また、得られたエネルギー・体積ヒストグラムから任意の条件での物理量や自由エネルギー平面などを計算できるという利点もある。</p> <p>以上をふまえて、直径が12.5 Åのカーボンナノチューブ内に閉じ込められた水を対象に、レプリカ交換分子動力学シミュレーションを用いてその相挙動について研究を行った。本研究では、広範囲の温度・圧力範囲を探索する必要があったため、レプリカ交換分子動力学シミュレーションをGraphics Processing Unit(GPU)と呼ばれるアクセラレータに実装し、計算の高速化を図った。エンタルピーや比熱などの物理量の温度・圧力依存性を計算することで、六角柱型および七角柱型の準一次元氷と液体との相平衡条件を決定した。また、カーボンナノチューブの円筒軸方向の動径分布関数や半径方向の密度分布関数などの構造解析から、液体が六角柱氷の相に隔てられて、高密度と低密度の二つの液体相に分類できることを示した。さらに、先行研究で存在が予測されていた固液臨界点について、自由エネルギー表面計算と体積及びエントロピーのChalla-Landau-Binderパラメータの計算を行うことにより、改めて固液臨界点の決定を行った。また、中心が空洞の六角柱型の準一次元氷が、徐々に中心に水分子が詰まった構造に変化していくことを予測した。</p>				

Thesis Abstract

No. _____

Registration Number	<input checked="" type="checkbox"/> "KOU" <input type="checkbox"/> "OTSU" No. _____ <small>*Office use only</small>	Name	Kentaro Nomura
Thesis Title Replica-exchange molecular dynamics simulation study on phase behavior of quasi-one-dimensional water inside carbon nanotube			
Thesis Summary Phase transition is a fundamental ubiquitous phenomenon from science and engineering to nanotechnologies. The most popular examples of phase transition are freezing and boiling of water. It is known that water forms 18 crystalline and 3 amorphous phases. If water is confined to nano pore, such as nanotube and nanoslit, it freezes into various crystalline phases which are not shown in bulk. The structures of confined water change depending on characteristic length of nano pore, such as diameter of nanotube or width of nanoslit. As nano pores can serve as an indispensable tool to control characteristics of confined materials, the researches on the fundamental knowledge of confined system have been done in many research fields for many applications, however, the whole phase diagram of confined water is still not unveiled due to the wide phase diagram which has not only temperature and pressure but also characteristic length as an axis. An efficient method to search wide range of conditions is essential. Replica-exchange method, an extended ensemble method, enables to sample wide phase space at many temperature-pressure conditions and to avoid the replicated systems getting trapped into metastable state for long time. In addition, physical properties which are difficult to calculate, such as free energy surface or entropy, can be computed with replica-exchange method. In this thesis, I report the result of the replica-exchange molecular dynamics simulation of quasi-one-dimensional water inside carbon nanotube at the diameter of 12.5 Å. To perform the simulation over wide-range temperature and pressure region, graphics processing unit (GPU) was adopted to accelerate the simulation. The phase equilibrium condition among the quasi-one-dimensional hexagonal and heptagonal ice nanotubes and liquids was determined by computing the temperature and pressure dependence of physical quantities, such as enthalpy and specific heat. The radial distribution function along the cylindrical axis of carbon nanotube and density distribution function for radial direction indicate the presence of high-density and low-density liquid phases separated by the hexagonal ice nanotube solid phase. The solid-liquid critical point between heptagonal ice nanotube phase and liquid phase was determined by the calculation of free energy surface and Challa-Landau-Binder parameter of volume and entropy. The free energy surface calculation also showed the empty hexagonal ice nanotube gradually changes into partially filled hexagonal ice nanotube with the increase of pressure.			